

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/96474 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C08L 77/00, 101/00,

77/02, 77/06, C08G 83/00, 81/00, 69/48

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP01/06736

(22) Date de dépôt international : 15 juin 2001 (15.06.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/07706

16 juin 2000 (16.06.2000)

FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. [IT/IT]; Via 1°  
Maggio, 80, I-20020 CERIANO LAGHETTO (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PEDUTO,  
Nicolangelo [IT/IT]; Via Mazzucchelli 11, I-20031 CE-  
SANO MADERNO (IT). SPERONI, Franco [IT/IT]; Via  
Monte Rosa 11, I-ITALIE CERIANO LAGHETTO (IT).  
ZHANG, Haichun [CN/IT]; Viale Rimembranze n. 2,  
I-21047 SARONNO (IT).(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; RHODIA SER-  
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de  
Recherches de Lyon - BP 62, F-69192 SAINT-FONS  
CEDEX (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues
- entièrement sous forme électronique (sauf la présente page  
de couverture) et disponible sur demande auprès du Bureau  
international

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: MODIFIED POLYAMIDES, COMPOSITIONS BASED ON SAME AND MACROMOLECULAR COMPOUNDS  
USED TO OBTAIN THEM(54) Titre : POLYAMIDES MODIFIÉS, COMPOSITIONS A BASE DE CES POLYAMIDES ET COMPOSES MACROMOLE-  
CULAIRES UTILES POUR LEUR OBTENTION(57) Abstract: The invention concerns polyamides modified by a multifunctional compound. Finished articles formed from said  
polyamides or from compositions based on said polyamides exhibit excellent mechanical properties, and a very good surface ap-  
pearance. The modified polyamide is obtained by mixing in melted form a polyamide and a polyamide macromolecular compound  
comprising star-shaped or H-shaped macromolecular chains.(57) Abrégé : L'invention concerne des polyamides modifiés par un composé multifonctionnel. Les articles finis mis en forme à  
partir de ces polyamides ou de compositions à base de ces polyamides présentent d'excellentes propriétés mécaniques, ainsi qu'un  
très bon aspect de surface. Le polyamide modifié selon l'invention est obtenu par mélange en fondu d'un polyamide et d'un composé  
macromoléculaire polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires étoilées ou H.

Best Available Copy

WO 01/96474 A1

POLYAMIDES MODIFIES, COMPOSITIONS A BASE DE CES POLYAMIDES ET  
COMPOSES MACROMOLECULAIRES UTILES POUR LEUR OBTENTION.

La présente invention concerne des polyamides modifiés par un composé multifonctionnel. Les articles finis mis en forme à partir de ces polyamides ou de compositions à base de ces polyamides présentent d'excellentes propriétés mécaniques, ainsi qu'un très bon aspect de surface. L'invention concerne également un composé macromoléculaire utile pour l'obtention de ces polyamides.

Dans le domaine des plastiques techniques, on cherche souvent à modifier les compositions polymères afin de conférer des propriétés intéressantes aux articles mis en forme à partir de ceux-ci ou de compositions les comprenant. Les propriétés mécaniques et l'aspect de surface des articles sont des exemples de propriétés observées sur les articles.

Les compositions polymères comprennent souvent des charges destinées à modifier les propriétés mécaniques ou à diminuer les coûts du matériau. Si les charges sont présentes en grande quantité, l'aspect de surface des articles obtenus peut devenir insatisfaisant.

Le brevet FR 98 15878 (2 743 077) décrit des compositions comprenant des charges et un polyamide modifié par un composé multifonctionnel. Le polyamide présente au moins en partie une structure macromoléculaire en forme d'étoile avec des motifs de répétitions de type polyamide 6. De tels composés sont appelés polyamides étoiles. Ces polyamides présentent une fluidité élevée, ce qui permet d'augmenter le taux de charge dans la composition sans détérioration de l'aspect de surface, c'est-à-dire sans que les charges puissent être observées à la surface des articles. Le polyamide est obtenu par copolymérisation d'un composé multifonctionnel avec des monomères de type amino-acides ou lactames. Le brevet décrit l'utilisation de mélanges de ces compositions avec du polyhexaméthylène adipamide, comme matrices de compositions contenant des charges.

Les articles réalisés à partir de compositions comprenant une charge et une matrice constituée d'un polymère modifié conformément à ces documents présentent de bonnes propriétés mécaniques, et une surface qui ne laisse pas apparaître les charges. Toutefois l'aspect de surface est terne.

Dans de nombreux domaines, par exemple dans le domaine de la carrosserie automobile, on cherche à obtenir des articles dont l'aspect de surface est brillant ou à la surface desquels on observe une bonne réflectivité de la lumière.

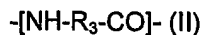
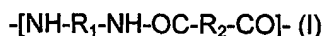
La présente invention a pour objectif de proposer un polyamide modifié nouveau, qui, lorsqu'il est utilisé comme matrice avec des charges, permet d'obtenir des articles

dont les surfaces présentent une bonne réflexivité. L'invention a donc également pour objectif de proposer des compositions chargées présentant un excellent aspect de surface. L'invention propose également un procédé d'obtention de telles compositions.

L'invention a aussi pour objet de proposer un composé macromoléculaire pouvant être utilisé dans des compositions polymères, et plus particulièrement dans des compositions polyamides, et qui leur confère des propriétés modifiées.

A cet effet l'invention propose en premier lieu un polyamide modifié obtenu par mélange en fondu d'au moins les deux composés suivants :

- Composé A : un polyamide présentant des unités récurrentes dont les formules sont choisies parmi les formules (I) et (II) suivantes:



les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  étant des radicaux hydrocarbonés, comportant éventuellement des hétéroatomes

- Composé B : un composé macromoléculaire polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, susceptible d'être obtenu par un procédé choisi parmi les deux procédés suivants :
  - Procédé A: copolymérisation d'un lactame et/ou d'un aminoacide avec un composé multifonctionnel et éventuellement des composés bifonctionnels ou monofonctionnels ,
  - Procédé B: mélange en fondu d'un composé multifonctionnel et d'un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou d'aminoacides,

le composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques, la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé B étant supérieure à 4%.

Les chaînes macromoléculaires étoiles ou H comportent un cœur et au moins trois branches polyamides. Les branches sont liées au cœur par une liaison covalente, par l'intermédiaire d'un groupement amide ou d'un groupement d'une autre nature. Le cœur est un composé chimique organique ou organométallique, de préférence un composé hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes et auquel sont reliées les branches. Les branches sont des chaînes polyamides. Elles peuvent présenter des branchements, c'est notamment le cas pour les structures en H. Les

chaînes polyamides constituant les branches sont de préférence du type de celles obtenues par polymérisation des lactames ou aminoacides, par exemple de type polyamide 6. A titre indicatif des composés présentant une structure dite "H" sont par exemple décrits dans le document US 5959069.

- 5 Le composé B comprend éventuellement, outre les chaînes étoiles, des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires. Le rapport en poids entre la quantité de chaînes étoiles dans la matrice et la somme des quantités de chaînes étoiles et linéaire est compris entre 1 et 0,1, bornes incluses. Il est de préférence compris entre 0,9 et 0,6.
- 10 Le procédé de mélange en phase fondue consiste à mettre en présence les composés à une température supérieure à la température de fusion du moins fusible d'entre-eux. Cette température est de préférence supérieure à 250°C.  
Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux le mélange en phase fondue est réalisé à l'aide d'un dispositif d'extrusion, par exemple un dispositif à vis
- 15 simple ou à double vis.  
De tels dispositifs sont couramment utilisés dans les domaines de la formulation des plastiques techniques et sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont adaptés au mélange en phase fondu des composés A et B et à la mise en œuvre du procédé B.
- 20 Une des caractéristiques des polyamides selon l'invention est la concentration équivalente molaire en fonctions terminales du composé B. Cette grandeur est représentative de la quantité de modificateur introduite, par rapport aux unités récurrentes linéaires ou aux monomères conduisant à des unités récurrentes linéaires. Cette grandeur, notée  $\alpha$ , est définie des deux manières suivantes, selon le procédé
- 25 d'obtention du composé B:

$$\begin{aligned}
 \text{- Procédé A: } \alpha &= f * \frac{m_c / M_c}{0,9 * m_L / M_L + m_c / M_c} \\
 \text{- Procédé B: } \alpha &= f * \frac{m_c / M_c}{m_{PA} / M_{PA} + m_c / M_c}
 \end{aligned}$$

dans laquelle:

- $f$  est le nombre de fonctions réactives du composé multifonctionnel
- 30 -  $m_L$  est la masse de lactame et/ou aminoacide utilisé pour l'obtention du composé B selon le procédé A

- $m_{PA}$  est la masse de polyamide utilisé pour l'obtention du composé B selon le procédé B
  - $m_C$  est la masse de composé multifonctionnel utilisé pour l'obtention du composé B selon les procédés A ou B.
- 5
- $M_L$  est la masse molaire du lactame et/ou aminoacide
  - $M_{PA}$  est la masse molaire d'une unité récurrente du polyamide utilisé pour l'obtention du composé B selon le procédé B
  - $M_C$  est la masse molaire du composé C.
- 10
- Selon une caractéristique préférentielle de l'invention la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé B est supérieure à 8%.

- On définit également une concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel par rapport aux composés A et B. Cette grandeur est
- 15
- représentative de la quantité de modificateur introduite dans le mélange des composés A et B. Cette grandeur, notée  $\beta$ , est définie des deux manières suivantes, selon le procédé d'obtention du composé B:

$$\beta = \frac{\alpha * m_B / M_B}{m_A / M_A + m_B / M_B}$$

- 20
- dans laquelle
- $m_B$ , et  $m_A$  sont respectivement les masses des composés B et A.
  - $M_A$  une masse molaire caractéristique du composé A,  $M_A$  étant égale à la masse molaire d'une unité récurrente de polyamide représenté par la formule (II),  $M_A$  étant égale à la moitié de la masse molaire d'une unité récurrente de polyamide représenté par la formule (I)
- 25
- $M_B$  est une masse molaire caractéristique du composé B,  $M_B$  étant égale à la masse molaire de l'unité récurrente correspondant au lactame et/ou aminoacide utilisé pour le procédé A,  $M_B$  étant égale à la masse molaire d'une unité récurrente de polyamide utilisé pour le procédé B.

- 30
- Selon une caractéristique préférentielle de l'invention la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel par rapport aux composés A et B est supérieure à 1%.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention le composé B présente un indice de fluidité mesuré selon la norme ISO 1133 à 275°C sous 100 g de charge supérieur à 100 g/10 min.

- 5        Selon une autre caractéristique préférentielle la proportion pondérale de composé A dans les mélange de composé A et B est supérieure à 50%.

Le composé A peut être avantageusement choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 66, le polyamide 6.12, le polyamide 4.6, le polyamide 6.10, le polyamide 6.36, le polytéréphtalamide, leurs mélanges et  
10        copolymères.

Selon un mode préférentiel de l'invention, le composé A est un polyamide 6 ou 66 comprenant au moins 95% en mole de motifs récurrents respectivement du PA 6 ou du PA 66. En particulier le composé A peut comprendre des motifs récurrents respectivement du PA 66 ou du PA6.

- 15        Selon le mode de réalisation particulier où le composé A est un polyamide du type de ceux dont les unités récurrentes sont représentées par la formule (I), le polyamide modifié présente d'excellentes propriétés thermomécaniques, ainsi qu'une fluidité importante. Les polyamides modifiés selon ce mode de réalisation ou les compositions comprenant ces polyamides présentent en particulier une température de déformation  
20        sous charge élevée.

Cette propriété entre autres peut rendre le matériau apte à supporter des procédés de mise en peinture par cataphorèse. Les compositions sont donc particulièrement adaptées pour la réalisation de pièces de carrosserie.

- L'invention concerne aussi des compositions comportant des charges, de  
25        préférence des charges minérales, et une matrice constituée du polyamide modifié. La proportion pondérale des charges dans la composition est de préférence comprise entre 25 et 80 %. Les compositions chargées peuvent être réalisées par introduction des charges en fondu dans un dispositif d'extrusion, lors de la réalisation du mélange des composés A, B ou ultérieurement par refusion ou extrusion d'un polyamide modifié  
30        obtenu par mélange des composés A, B.

Les charges minérales préférées sont choisies parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de céramiques, le talc, le kaolin, la wollastonite, les argiles exfoliées.

- Les compositions peuvent contenir d'autres additifs tels que des ignifugeants, des  
35        lubrifiants, des stabilisants wollastoniques, des composés modificateurs de la résilience, les pigments, les colorants, les antioxydants, les plastifiants.

A titre d'exemple de composés ignifugeants, on peut citer le phosphore rouge, les dérivés de la mélamine tels que les mélamines phosphate, polyphosphate ou pyrophosphate, les composés halogénés, plus particulièrement bromés, les composés à base d'hydroxyde de magnésium.

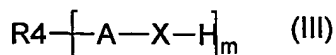
- 5 A titre d'exemples de composés modificateurs de la résilience, on peut citer les élastomères, éventuellement greffés par de l'anhydride maléique, tels que les EPDM, les EPR, les SEBS, les élastomères silicones, les caoutchoucs nitriles.

Ces exemples n'ont aucun caractère limitatif.

- De nombreux composés multifonctionnels peuvent être utilisés pour la réalisation  
10 de l'invention. Ces composés sont des composés organiques ou organo-métalliques présentant au moins trois fonctions chimiques réactives, toutes les fonctions réactives étant identiques. Ces fonctions sont choisies parmi les amines, les acide carboxyliques et leurs dérivés. Par fonction réactive, on entend une fonction susceptible de réagir avec une fonction terminale des chaînes polyamides des composés A et/ou B. Ces fonctions  
15 sont par exemple susceptibles de former des liaisons amides.

Les composés multifonctionnels peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique

Les composés multifonctionnels peuvent également être choisis parmi les composés de formule (III)



20

dans laquelle

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes, et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

25

- X est un radical  $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  ou  $\begin{array}{c} \text{---} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{---O---}$

- R<sub>4</sub> est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

- m est un nombre entier compris entre 3 et 8 (bornes incluses)

30

Selon encore une autre caractéristique préférée, le radical R<sub>4</sub> est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyl, soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autres radicaux R<sub>4</sub> convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyl substitués ou non, les

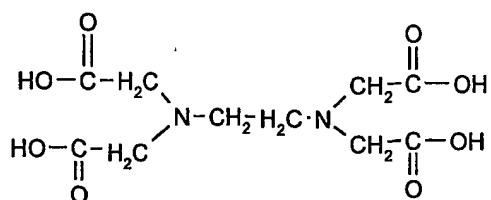
- radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyl ou cyclohexadinonyl, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des
- 5 polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Le radical A est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

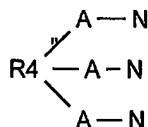
- Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le nombre m est supérieur à 3
- 10 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole X-H est une fonction capable de former une fonction amide.

- A titre d'exemple de composés polyfonctionnels de formule III, on peut citer la
- 2,2,6,6-tétra-( $\beta$ -carboxyéthyl)cyclohexanone, le
- 15 diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :



- ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxyles terminaux, ces derniers
- 20 composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T<sup>®</sup> par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



Dans laquelle :

- 25 -R<sub>4</sub> représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,
- A représente un radical polyoxyéthylénique.

- Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans le document US 5346984, dans le document US 5959069, dans le document WO
- 30 9635739, dans le document EP 672703.

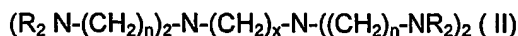


On cite plus particulièrement:

Les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines,

5 l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyl-1,8,octanediamine.

On cite aussi les dendrimères de formule (II)



dans laquelle

R est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^1_2$  où

10  $R^1$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^2_2$  où

$R^2$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NR^3_2$  où

$R^3$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NH_2$ ,

n étant un entier compris entre 2 et 6

x étant un entier compris entre 2 et 14.

15 n est de préférence un entier compris entre 3 et 4, en particulier 3, et x est de préférence un entier compris entre 2 et 6, de préférence compris entre 2 et 4, en particulier 2.

Chaque radical R peut être choisi indépendamment des autres. Le radical R est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement  $-(CH_2)_n-NH_2$ .

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide

20 carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyl, naphtyl, anthracényl, biphényl et triphényl, ou les hétérocycles comme les pyridine, bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléine, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphthalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-

25 biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, l'acide 1,3,5,7-naphtalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et  
30 l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine, les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des tétrathiafulvalènes.

On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

35

L'invention concerne également un composé macromoléculaire nouveau, et pouvant notamment être utilisé pour l'obtention de polymères modifiés, par exemple pour

l'obtention de polyamides modifiés. Le composé macromoléculaire comprend des chaînes macromoléculaires étoiles et éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires. Il est obtenu par copolymérisation d'un lactame et/ou d'un aminoacide avec un composé multifonctionnel et éventuellement des composés bifonctionnels ou monofonctionnels, le composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives choisies parmi les amines, de acides carboxyliques, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques, la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé étant supérieure à 4%.

- On préfère tout particulièrement les composés obtenus à partir de caprolactame.
- Selon une autre caractéristique on préfère le composés dont l'indice de fluidité mesuré selon la norme ISO 1133 à 275°C sous 100 g de charge est supérieure à 100 g/10 min.

Des composés multifonctionnels pouvant être utilisés pour leur obtention ont été décrits précédemment.

- D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

#### Composés utilisés:

- Composé A1: un polyamide 66 de viscosité relative (acide formique) de 50, commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics.

Composé B1: un polyamide étoile préparé comme mentionné ci-dessous:

- Une polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation.

11330 g de caprolactame et 1750 g de 2,2,6,6-tétra-( $\beta$ -carboxyéthyl)cyclohexanone sont ajoutés dans l'autoclave avec 350 g d'eau distillée.

- Le composé de cyclohexanone et son procédé de synthèse sont décrits dans l'article "The Chemistry of Acrylonitrile II - Reactions with Ketones" JACS 64 2850 (1942) de Herman Alexander Buison et Thomas W. Riener.

Le mélange, mis sous agitation, est chauffé à une température de 265°C sous 6 bars.

Il est maintenu à cette température et pression pendant 2 heures.

- La pression est ensuite diminuée, puis un balayage de l'autoclave par l'azote est réalisé pendant des durées variables, tout en maintenant la température à 265°C.

Le composé macromoléculaire fondu obtenu est coulé dans un gros volume d'eau à 0°C, sous agitation. On obtient une poudre.

La poudre est lavée avec de l'eau distillée pendant environ 16 heures pour éliminer le caprolactame non polymérisé et séché à 100°C sous vide pendant 48 heures.

On mesure l'indice de fluidité MFI: 202 g/10 min.

5 Composé B2: un polyamide étoile préparé comme mentionné ci-dessous:

Une polymérisation est réalisée dans un autoclave chauffé et comprenant des moyens d'agitation.

11300 g de caprolactame et 175g de 2,2,6,6-tétra-( $\beta$ -carboxyéthyl)cyclohexanone sont ajoutés dans l'autoclave avec 350 g d'eau distillée.

10 Le composé de cyclohexanone et son procédé de synthèse sont décrits dans l'article "The Chemistry of Acrylonitrile II - Reactions with Ketones" JACS 64 2850 (1942) de Herman Alexander Buison et Thomas W. Riener.

Le mélange, mis sous agitation, est chauffé à une température de 265°C sous 6 bars.

15 Il est maintenu à cette température et pression pendant 2 heures.

La pression est ensuite diminuée, puis un balayage de l'autoclave par l'azote est réalisé pendant des durées variables, tout en maintenant la température à 265°C.

Le polymère fondu est ensuite extrudé sous forme de jonc puis refroidi rapidement à l'eau et découpé en granulés.

20 Ces granulés sont lavés avec de l'eau distillée pendant environ 16 heures pour éliminer le caprolactame non polymérisé et séché à 100°C sous vide pendant 48 heures.

On mesure l'indice de fluidité MFI: 25 g/10 min.

Composé B3: un polyamide 6 de viscosité relative (acide sulfurique) de 2,7, commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics.

25

Composé C: Wollastonite wicroll 10 PA.

Composé D: lubrifiant et noir de carbone

30 Evaluations

- Indice de fluidité MFI déterminé selon la norme ISO 1133 à 275°C sous 100 g de charge.

35 - L'aspect de surface est observé sur des éprouvettes en forme de plaques de 15 cm sur 10 cm, de 5 mm d'épaisseur. Deux critères sont évalués visuellement : l'observation de charges à la surface des plaques, et la réflectivité de la plaque.

Exemples

Les compositions sont obtenues par mélange en extrudeuse bi-vis de type WERNER et  
5 PFLEIDERER ZSK.

Les compositions réalisées sont détaillées dans le tableau I. Les proportions sont  
indiquées en pourcentages en poids dans la composition.

Tableau I

10

| Composé | Exemple<br>1 | Exemple<br>2 | Exemple<br>3 | Exemple<br>4 |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A1      | 38,7         | 38,7         | 38,7         | 38,7         |
| B1      | 20           | 0            | 0            | 0            |
| B2      | 0            | 20           | 0            | 0            |
| B3      | 0            | 0            | 20           | 0            |
| C       | 40           | 40           | 40           | 40           |
| D       | 1,3          | 1,3          | 1,3          | 1,3          |

Les propriétés sont mentionnées dans le tableau II

Tableau II

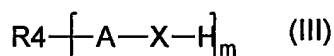
| Propriété  | Exemple<br>1 | Exemple<br>2 | Exemple<br>3 | Exemple<br>4 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Observation des<br>charges à la surface  | NON          | OUI          | OUI          | OUI          |
| Reflexivité  | OUI          | NON          | NON          | NON          |
| Concentration<br>équivalente molaire<br>en fonctions réactives<br>du composé<br>multifonctionnel dans<br>le composé B      | 20%          | 2%           | 0%           | 0%           |
| Concentration<br>équivalente molaire<br>en fonctions réactives<br>du composé<br>multifonctionnel dans<br>le mélange A et B | 7%           | 7%           | 0%           | 0%           |

- 5 Ces exemples montrent que des compositions à base de polyamide 66 modifiées par introduction en fondu polyamide étoile obtenu avec de fortes quantités de composé multifonctionnel ont un aspect de surface amélioré.

## REVENDICATIONS

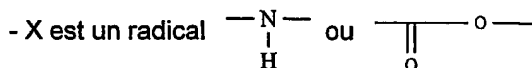
1. Polyamide modifié obtenu par mélange en fondu d'au moins les deux composés suivants :
- 5        • Composé A : un polyamide présentant des unités récurrentes dont les formules sont choisies parmi les formules (I) et (II) suivantes:
- $-\text{[NH-R}_1\text{-NH-OC-R}_2\text{-CO]}-\text{ (I)}$   
 $-\text{[NH-R}_3\text{-CO]}-\text{ (II)}$
- les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  étant des radicaux hydrocarbonés, comportant éventuellement des hétéroatomes
- 10        • Composé B : un composé macromoléculaire polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, susceptible d'être obtenu par un procédé choisi parmi les deux procédés suivants :
- 15                - Procédé A: copolymérisation d'un lactame et/ou d'un aminoacide avec un composé multifonctionnel et éventuellement des composés bifonctionnels ou monofonctionnels ,
- Procédé B: mélange en fondu d'un composé multifonctionnel et d'un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou d'aminoacides,
- 20        le composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques, la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé B étant supérieure à 4%.
- 25        2. Polyamide modifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé B est supérieure à 8%.
- 30        3. Polyamide modifié selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel par rapport aux composés A et B est supérieure à 1%.
- 35        4. Polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la proportion pondérale de composé A dans le mélange des composés A et B est supérieure à 50%.

5. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange en phase fondue est réalisé dans un dispositif d'extrusion.
6. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le procédé choisi pour obtenir le composé B est le procédé B, et en ce que le mélange en fondu est réalisé dans un dispositif d'extrusion.
7. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé multifonctionnel présente une structure arborescente ou dendritique.
8. Polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est représenté par la formule (III)



dans laquelle

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes, et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.



- R<sub>4</sub> est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8, bornes incluses.

9. Polyamide modifié selon la revendication 8 caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide amino caproïque)-1,3,5-triazine, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.
10. Polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le composé A est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 66, leurs copolymères et mélanges.

11. Polyamide modifié selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que composé B est obtenu par le procédé A, le lactame étant le caprolactame, ou par le procédé B, le polyamide étant du polyamide 6.
- 5 12. Composition comprenant une matrice et au moins une charge, caractérisée en ce que la matrice est un polyamide modifié selon l'une des revendications 1 à 11.
13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que la charge est choisie parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, le kaolin, la wollastonite, le talc.
- 10 14. Composition selon l'une des revendications 12 ou 13 caractérisée en ce que la proportion pondérale de charge est comprise entre 25 et 80%.
- 15 15. Composé macromoléculaire polyamide comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles et éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires, obtenu par copolymérisation d'un lactame et/ou d'un aminoacide avec un composé multifonctionnel et éventuellement des composés bifonctionnels ou monofonctionnels, le composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques, la concentration équivalente molaire en fonctions réactives du composé multifonctionnel dans le composé étant supérieure à 4%.
- 20 16. Composé macromoléculaire selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'indice de fluidité en phase fondu mesuré selon la norme ISO 1133 à 275°C sous charge de 100 g est supérieur à 100 g/10 min.
- 25 17. Composé macromoléculaire selon l'une des revendications 15 à 16 caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est un composé multifonctionnel selon les revendications 8 ou 9.
- 30 18. Utilisation d'un composé macromoléculaire selon l'une des revendication 15 à 17 dans des compositions polymères.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**